

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-256308

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

B22F 9/24

(21)Application number : 2001-053232

(71)Applicant : MITSUBOSHI BELTING LTD

(22)Date of filing : 28.02.2001

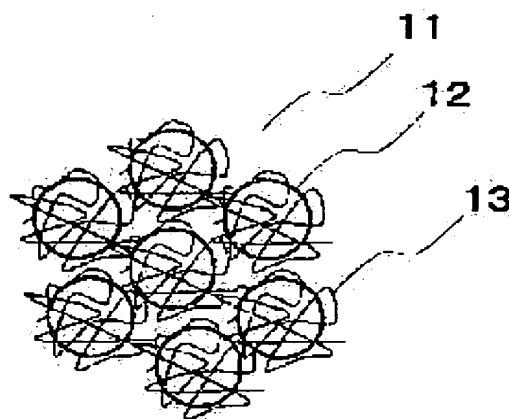
(72)Inventor : TSUTSUI YOSHIYA

(54) METHOD FOR MANUFACTURING FINE NOBLE-METAL PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing fine noble-metal particles by which the time required for cleaning and drying can be shortened by fixing and precipitating fine noble-metal particles in a non-water-soluble polymer-pigment dispersant and the fine noble-metal particles can be stored for a long period of time by the polymer-pigment dispersant.

SOLUTION: The non-water-soluble polymer-pigment dispersant is added to an aqueous solution of noble-metal ions, and they are mixed and agitated. Further, a reducing agent is added to the resultant mixture, followed by mixing and agitation. Then the resultant fine noble-metal particles 12 are fixed in the non-water-soluble polymer-pigment dispersant 13 to obtain precipitates 11 of the fine noble-metal particles.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-256308

(P 2 0 0 2 - 2 5 6 3 0 8 A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002. 9. 11)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テ-マコード (参考)

B22F 9/24

B22F 9/24

F 4K017

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-53232 (P 2001-53232)

(22) 出願日 平成13年2月28日 (2001. 2. 28)

(71) 出願人 000006068

三ツ星ベルト株式会社

兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号

(72) 発明者 筒井 義也

神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ

星ベルト株式会社内

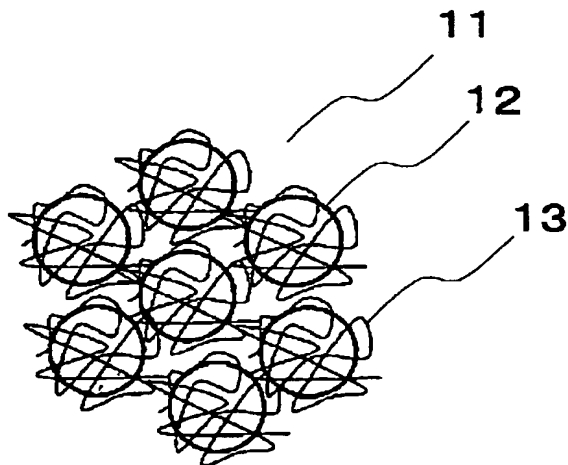
F ターム (参考) 4K017 AA03 AA08 BA02 EJ01 FB07

(54) 【発明の名称】 貴金属微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 貴金属微粒子を非水溶性の高分子量顔料分散剤中に固定、沈殿させて、洗浄と乾燥時間を大幅に短縮でき、貴金属微粒子を高分子量顔料分散剤によって長時間保存することを可能にした貴金属微粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 貴金属イオン水溶液に、非水溶性の高分子量顔料分散剤を添加して混合攪拌した後、更に還元剤を添加して混合攪拌を行って生成した貴金属微粒子 1 2 を非水溶性の高分子顔料分散剤 1 3 中に固定し、貴金属微粒子沈殿物 1 1 を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水と非水溶性の高分子量顔料分散剤との界面で貴金属イオンの還元反応を行い、生成した貴金属微粒子を非水溶性の高分子量顔料分散剤中に固定し、沈殿物を得ることを特徴とする貴金属微粒子の製造方法。

【請求項 2】 貴金属イオン水溶液に、非水溶性の高分子量顔料分散剤を添加して混合攪拌した後、更に還元剤を添加して混合攪拌を行って生成した貴金属微粒子を非水溶性の高分子量顔料分散剤中に固定し、沈殿物を得ることを特徴とする貴金属微粒子の製造方法。

【請求項 3】 貴金属微粒子を非水溶性の高分子量顔料分散剤中に固定し、沈殿した貴金属微粒子沈殿物を有機溶剤にとかして貴金属微粒子を分散させる請求項 1 または 2 記載の貴金属微粒子の製造方法。

【請求項 4】 貴金属微粒子が金微粒子である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の貴金属微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は貴金属微粒子の製造方法に係り、詳しくは水と非水溶性の高分子量顔料分散剤との界面で貴金属イオンの還元反応を行い、生成した貴金属微粒子を非水溶性の高分子量顔料分散剤中に固定、沈殿させて得られる貴金属微粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来における金属微粒子を調製する場合、細分化法 (breaking-down process) と成長法 (building-up process) がある。ナノサイズの金属微粒子を調製する場合、一般に成長法が用いられる。成長法はイオン、原子、分子から核生成と粒成長の二つの過程によって液相中で金属微粒子を調製する方法である。例えば、液相中で金属微粒子を調製する場合には、塩化金酸などの化合物を溶かした後、水溶液中に還元剤を入れて金イオンを還元反応によって金微粒子化していた。

【0003】 上記液相法において、水素化触媒などに用いられる粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の金属微粒子分散溶液は、金属塩溶液から還元反応によって得られ、溶液中では速やかに凝集するが、金属イオンの還元時に保護作用をもつ親水性高分子などを加えると、これが生成した微粒子の周りを保護し、粒子同士の凝集、つまり二次粒子を形成しない安定な金属微粒子分散液が調製できる。溶媒、還元剤 (水素化ホウ素ナトリウム、クエン酸、アルコール等)、金属塩、保護剤 (ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル等) の 4 つの原料が金属微粒子分散液の調製に使用されている。

【0004】 更に、溶液中の塩化金酸とポリビニルピロリドン等の保護高分子を混合した後、これにテレビネオール等の不溶性還元剤を加えて攪拌混合して、下層に金微粒子を保護高分子で保護した分散液と上層に金微粒子

を含まない還元剤の 2 層に分離し、上層の還元剤 (残留不純物) を除去する微粒子の製造方法にある。溶液に不溶性還元剤を使用し、塩化金酸と保護高分子からなる層と還元剤の層の 2 層とが互いに接触する界面で還元反応を促進させ、更にこれらの層を攪拌することによって一時的にエマルジョン化させ接触面積を増加させることでさらに還元反応速度を上げる。攪拌を停止することにより、溶液に不溶性還元剤と金微粒子分散液の 2 層に分離した後、還元剤を除去して、残留不純物を含まない金微粒子を保護高分子で保護した分散液を製造することができる。

【0005】 また、水相の貴金属のイオンをアミン等で還元することにより、貴金属の生成と、該貴金属を水相から有機溶媒相へ相間移動を生ぜしめ、この有機溶媒内に貴金属のコロイド粒子を得る技術が、特開平 11-319538 号公報に記載されている。

【0006】 また、オレイン酸ナトリウム等の乳化剤を加え、塩化金酸水溶液のような金属微粒子分散水と有機溶媒を懸濁混合し、有機溶媒中の配位子により保護して金属微粒子を製造する方法も知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、液相中、高分子で保護した微粒子分散液を作製する方法では、溶液中に還元剤のような不純物が存在する問題があり、また微粒子の高濃度化には不向きであること、そして作製過程で不純物の洗浄や乾燥過程に時間がかかることが問題であった。また、懸濁混合する方法では乳化剤などの材料を必要とするため、金属微粒子分散液中に不純物が残り、また混合エマルジョンが二相分離するのに長時間必要であり、作製過程で不純物の洗浄や乾燥過程に時間がかかることが問題であった。

【0008】 界面を金属イオン還元反応の反応場にする方法では、生成物が金微粒子分散液として得られるため、高濃度化するためには、金微粒子分散液を洗浄、乾燥するのに時間がかかる問題があった。更に、上記の液相法では、金属微粒子が不安定なものが多く時間の経過とともに凝集・沈殿するという問題点があった。

【0009】 本発明はこのような問題点を改善するものであり、貴金属微粒子を非水溶性の高分子量顔料分散剤中に固定、沈殿させて、洗浄と乾燥時間を大幅に短縮でき、貴金属微粒子を高分子顔料分散剤によって長時間保存することを可能にした貴金属微粒子の製造方法を提供する。

【0010】

【課題を解決するための手段】 即ち、本願請求項 1 記載の発明は、水と非水溶性の高分子量顔料分散剤との界面で貴金属イオンの還元反応を行い、生成した貴金属微粒子を非水溶性の高分子量顔料分散剤中に固定し、沈殿物を得る貴金属微粒子の製造方法にあり、生成した貴金属微粒子を上記の高分子量顔料分散剤で保護、沈殿させ、

10

20

30

40

50

未反応の貴金属イオンや塩化物イオン等を水相に残すことで、生成物の洗浄、濃縮乾燥時間を大幅に短縮することができる。そして、沈殿物中の貴金属微粒子が高分子量顔料分散剤で保護されているために、長時間保存が可能になる。

【0011】本願請求項2記載の発明は、貴金属イオン水溶液に、非水溶性の高分子量顔料分散剤を添加して混合攪拌した後、更に還元剤を添加して混合攪拌を行って生成した貴金属微粒子を非水溶性の高分子量顔料分散剤中に固定し、沈殿させる金属微粒子の製造方法にあり、

上記と同様の効果があり、また高分子量顔料分散剤の種類を選択することにより、該沈殿物を任意の有機溶剤に凝集させることなく分散することが可能になる。

【0012】本願請求項3記載の発明は、貴金属微粒子を非水溶性の高分子量顔料分散剤中に固定し、沈殿した貴金属微粒子沈殿物を有機溶剤にとかして貴金属微粒子を分散させる貴金属微粒子の製造方法にある。

【0013】本願請求項4記載の発明は、貴金属微粒子が金微粒子である貴金属微粒子の製造方法にある。

【0014】

【発明の実施の形態】本実施例では、(1) ビーカーなどの容器に貴金属イオン水溶液を入れ、(2) この中に非水溶性の高分子量顔料分散剤を添加して室温もしくは加熱下で混合攪拌し、(3) その後、更に還元剤を添加して室温もしくは加熱下で混合攪拌するが、このとき水と非水溶性の高分子量顔料分散剤との界面で貴金属イオンの還元反応が起り、生成した貴金属微粒子が非水溶性の高分子量顔料分散剤中に固定する。そして、(4) 生成した貴金属微粒子を非水溶性の高分子量顔料分散剤中に固定した貴金属微粒子沈殿物を容器の壁面に付着させた後、透明な上澄み液を排出して、ゾル状の貴金属微粒子沈殿物を取り出す。上澄み液には、還元されなかった金イオン、塩素イオン等のような不純物が入っているが、貴金属微粒子は含まれていない。

【0015】得られた貴金属微粒子沈殿物11は、図1のモデル図に示すように、貴金属微粒子12が非水溶性の高分子量顔料分散剤13によって周囲を包囲され、独立分散しており、少し水分を含んだゾル状物である。

【0016】上記の貴金属微粒子沈殿物をテルビネオール、トルエン、キシレン等の有機溶剤に再分散させ、例えば特開平11-228175に開示されているガラス用透明着色剤等に利用できる。

【0017】ここで使用する貴金属イオン水溶液としては、例えば塩化金酸・4水和物水溶液、塩化金酸ナトリウム水溶液、硝酸銀水溶液、塩化白金酸水溶液、塩化白金酸カリウム水溶液等を挙げることができる。

【0018】上記貴金属イオン水溶液の貴金属イオン濃度は、貴金属イオン種によっても異なるが、水100質量部に対して、貴金属イオンが 5.0×10^{-3} ~ 2.0×10^{-3} 質量部存在することが望ましい。

部未満になると作製時の貴金属微粒子濃度が低くなり、例えばガラス用透明着色剤への利用が困難となる。また2.0質量部を越えると還元剤を投入した際に水相での貴金属微粒子の凝集が急速に発生し、所望の粒子径の貴金属微粒子が得られなくなる。

【0019】本発明に使用する高分子量顔料分散剤は、非水溶性のものであり、顔料親和性基を主鎖及び／又は複数の側鎖に有し、且つ溶媒和部分を構成する複数の側鎖を有する高分子であり、顔料親和性基が1分子中に2 ~ 3, 000個存在しており、溶媒和部分を構成する側鎖が1分子中に2 ~ 1, 000個存在しており、数平均分子量が2, 000 ~ 100万のものである。

【0020】顔料親和性基が1分子中に2個未満ならば、微粒子の分散安定性が十分でなく、1分子中に3, 000個を越えると粘度が高すぎて取り扱いが困難となり、コロイド粒子の粒径分布が広くなり、彩度が低下する。

【0021】数平均分子量としては、2, 000未満ならば微粒子の分散安定性が十分でなく、100万を越えると粘度が高すぎて取り扱いが困難となり、コロイド粒子の粒径分布が広くなり、彩度が低下する。

【0022】上記非水溶性の高分子量顔料分散剤は、市販されているものを使用している。例えば、EFKA-4047、EFKA-4048 (EFKAケミカル社製)、ソルスパース13240、ソルスパース13940、ソルスパース3000、ソルスパース38500 (アビシア社製) 等が挙げられる。又、顔料分散剤種によって、再分散用の溶剤を適宜選択できるようになる。

【0023】尚、高分子量顔料分散剤として、例えばソルスパース24000 (アビシア社製)、ポリマー150、ポリマー450、ポリマー451 (EFKAケミカル社製) があるが、これらは水溶性の高分子量顔料分散剤であるため、溶媒に水を使用すると水に溶けてしまい、金微粒子の固形物を得る時には乾燥過程に多くの時間を必要とする理由で本発明には使用することができない。

【0024】上記非水溶性の高分子量顔料分散剤の配合量としては、貴金属種によっても異なるが、貴金属イオン100質量部に対して、120 ~ 5, 000質量部が好ましい。120質量部未満であると、貴金属微粒子の分散性が不充分であり、5, 000質量部を越えると、高分子量顔料分散剤の配合量が多くなり、物性等に不具合が生じやすくなる。

【0025】本発明において、貴金属イオン水溶液に非水溶性の高分子量顔料分散剤を添加した後、貴金属イオンを還元剤の添加により化学的に還元する。

【0026】上記還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム等のアルカリ金属水素化ホウ素塩、ヒドラジン化合物、クエン酸又はその塩、コハク酸又はその塩又は、ブチルアミン、ロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、

ルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、ピペリジン、N-メチルピペリジン、ピペラジン、メチルアミノエタノール、プロパノールアミン等のアミン類が挙げられる。

【0027】上記還元剤は種類によって異なるが、貴金属イオン1モルに対して、1～90倍モルが好ましい。1倍モル未満であれば、還元が不十分となり、90倍モルを越えると耐凝集安定性が低下し、貴金属微粒子の凝集が発生する。

【0028】得られた貴金属微粒子は、従来の金属微粒子と比較してさらに広範囲な用途が期待される。具体例として、金属の微粒子化に伴う性質変化を利用した安定な触媒、大容量の磁気メモリ、熱もしくは光応答材、焼結促進剤及び接合材、熱交換膜、大容量コンデンサ、各種ガスセンサなどに適用される。また、金属微粒子を保護する配位子に機能性分子を用いれば、新しい機能を持つ金属微粒子複合体を製造できるため、今後さらに用途の拡大が期待される。また、貴金属微粒子のうち金微粒子は、特平開11-228175等に記載されているガラス用透明着色剤に使用することで、耐熱性、耐薬品性等に優れた着色膜を作製することができる。

【0029】

【実施例】次に、本発明を具体的な実施例により更に詳細に説明する。

【0030】実施例1～2、比較例1～3

次に、本発明を具体的な実施例により更に詳細に説明する。尚、金微粒子の評価方法は以下の通りである。まず、金微粒子の生成確認は金微粒子作製前後における水の色と沈殿物の色を目視確認した。固形物生成時間の確認は金微粒子作製完了時から、乾燥完了時までの時間を測定した。経時変化としては、分光光度計を利用して、金微粒子作製当日、1週間後、4週間後の吸光度を200nm～800nmの範囲で測定を実施した。

【0031】表1に示すように有機金化合物、非水溶性の高分子量顔料分散剤、水、還元剤を用意し、まず水に有機金化合物を溶解させ、その上に非水溶性の高分子量顔料分散剤を添加する。数分～10分程度攪拌した後、還元剤を添加し、更に攪拌を行い金微粒子沈殿物を得た。

【0032】

【表1】

(質量部)

	配合剤	実施例		比較例		
		1	2	1	2	3
有機金化合物	塩化金酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
非水溶性の 高分子量顔料 分散剤	ソルスパース3000 *1	8.3	8.3	—	8.3	—
	EFKA-4047 *2	—	—	—	—	8.3
溶媒	水	100	100	100	100	100
	1-プロパノール	—	—	—	—	60
還元剤	モノエタノールアミン	3.3	—	3.3	10.0	3.3
	NaHBO ₄ (0.4mol/l)	—	1.7	—	—	—
作製温度		80℃	25℃	80℃	80℃	80℃
溶剤反応前	—	黄色	黄色	黄色	黄色	黄色
溶剤反応後	—	透明	透明	黒色	黒色	赤紫色
沈殿反応前	—	白色	白色	なし	白色	なし
沈殿反応後	—	赤紫色	赤紫色	なし	黒色	なし

*1:アビシア社製

*2:EFKAケミカル社製

【0033】比較例1は生成した金微粒子の保護する非水溶性の高分子量顔料分散剤のない配合、比較例2は還元剤を大量に添加した場合、比較例3は非水溶性の高分子量顔料分散剤を水可溶性有機溶剤を使用して、水と可溶になるように設定して、金微粒子作製をおこなった例を示している。

【0034】表1に見られるように実施例1、実施例2では還元剤の添加により、金イオンが還元され、粒子成長がおこる段階で非水溶性の高分子量顔料分散剤で保護するため、金微粒子が生成し、還元剤を添加前に水に溶けずに白色だった非水溶性の高分子量顔料分散剤の沈殿が、金表面プラズモン吸収を呈す赤紫色に変色し、水は

金イオンが呈する黄色から無色に変化している。

【0035】しかし、比較例1では、生成した金微粒子を保護する非水溶性の高分子量顔料分散剤がないため、粒径が大きくなりすぎ黒色を呈している。又、比較例2については、塩化金酸、非水溶性の高分子量顔料分散剤の量に対して、還元剤の量が過剰なため、還元が起こりすぎ粒径が大きくなりすぎ、黒色を呈するようになる。比較例3では、反応後の溶液の色が赤紫色になっていることから、金微粒子が生成していることが確認される。しかし、水可溶性の有機溶剤を使用しているため、沈殿は生成していない。

【0036】表2に実施例1～2、比較例3の金微粒子

作製完了から、乾燥完了までの時間を示している。実施例 1～2 では、金微粒子作製完了時に金微粒子が沈殿物として得られるため、乾燥までの時間が 30 分程度と短時間で完了できる。しかし、比較例 3 は、金微粒子作製完了時にコロイド溶液として得られるため、配合中に多

量にある水、1-プロパノール等を取り除くために多くの乾燥時間が必要となる。

【0037】

【表 2】

サンプル No.	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
乾燥温度	80℃	80℃	—	—	80℃
乾燥までの時間	30分	30分	—	—	360分

【0038】図 2 に実施例 1 で作製した金微粒子沈殿物をテルピネオールに再分散させて、作製時（反応前後）、1 週間後、そして 4 週間後のそれぞれの吸光度スペクトルを示す。

【0039】図 2 にみられるように 4 週間後でも金表面プラズモン共鳴吸収を示すピークが 530 nm 付近にあり、4 週間後においても金微粒子は安定に存在していることが確認された。

【0040】

【発明の効果】以上のように本請求項記載の発明では、水と非水溶性の高分子量顔料分散剤の共存下、その界面で貴金属イオンを還元剤により還元し、貴金属微粒子を生成させ非水溶性の高分子量顔料分散剤が保護し、貴金

属微粒子沈殿物を得ることにより、液相法で必須である洗浄、乾燥工程を省くことが可能となり、安定な貴金属微粒子を簡易に作製できる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本実施例で得られた貴金属微粒子沈殿物のモデル図を示す。

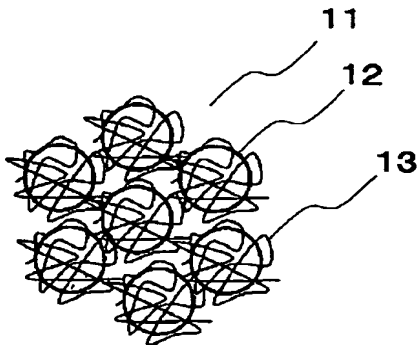
【図 2】実施例 1 で作製した金微粒子沈殿物をテルピネオールに再分散させて、作製時、1 週間後、そして 4 週間後のそれぞれの吸光度スペクトルを示す。

20

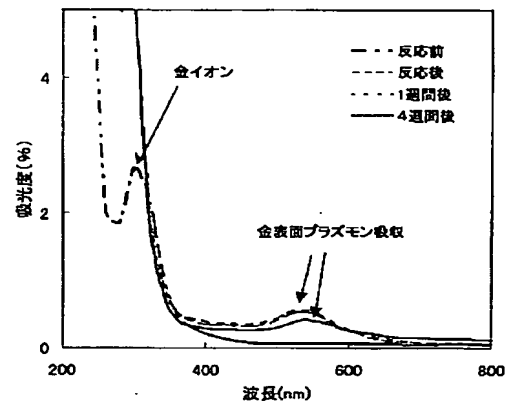
【符号の説明】

- 11 貴金属微粒子沈殿物
- 12 貴金属微粒子
- 13 非水溶性の高分子量顔料分散剤

【図 1】



【図 2】



THIS PAGE IS BLANK